

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

REC'D 19 DEC 2000  
WIPO PCT

51

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

**(Artikel 36 und Regel 70 PCT)**

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/49505	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	
siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08284	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 30/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 05/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F26/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.</p>	
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>	

Datum der Einreichung des Antrags 14/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.12.00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Krail, G  Tel. Nr. +49 89 2399 8302
	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08284

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.:*)

### Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

8 (Teil),9 ursprüngliche Fassung

1-7,8 (Teil) eingegangen am 03/11/2000 mit Schreiben vom 31/10/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08284

Zeichnungen, Blatt:

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VI. Bestimmte angeführte Unterlagen**

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

**siehe Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Zu Punkt V**

Im ermittelten Stand der Technik finden sich keine Anregungen zur Fällungspolymerisation von Vinylformamid oder Vinylacetamid in Gegenart eines Stabilisators *in Wasser*.

Gemäß dem nächstliegendem Stand der Technik erfolgt dies in Methanol, z.B.: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 8, 22. August 1994 (1994-08-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84100, YUAMA, HIROSHI ET AL: 'Dispersion polymerization of N-vinylformamide in polar media. Preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles' XP002131537 & POLYM. J. (TOKYO) (1994), 26(7), 858-63; YUAMA, HIROSHI et al: 'Preparation of monodisperse poly(N-vinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent', CHEM. LETT. (1993), 2 261-2 XP000876971 .

Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit sind somit anzuerkennen (Art. 33(2), (3) und (4) PCT).

**Zu Punkt VI**

WO 98 54234 A (NALCO CHEMICAL CO) 3. Dezember 1998 (03.12.98), beanspruchte Priorität vom 28. Mai 1997 (28.05.97)

Eine Kopie des Prioritätsbelegs der vorliegenden Anmeldung wurde eingesehen; demnach wird die Priorität vom 5. November 1998 zu Recht in Anspruch genommen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
  - (A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2  $\mu$ m und
  - (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das ~~mit den wasserlöslichen~~ Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
2. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
  - (A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder eines N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und
  - (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das ~~mit den wasserlöslichen~~ Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
3. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten.
4. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) durch Hydrolyse mit Säuren oder Basen teilweise oder vollständig in Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate überführt worden sind.
5. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß man

45

~~ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose, wasserlösliche Stärke, Stärkeester, Stärkexanthogenate, Stärkeacetate, Dextran, Polyalkylenglykole, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.~~

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

5

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das ~~mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist~~ ↘ ↗

10 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

20

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das ~~mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist~~

25

in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen polymerisiert, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

30

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Dispergiermittel (B) Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen einsetzt.

40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

45

(A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und  
(B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose, wasserlösliche Stärke, Stärkeester, Stärkexanthogenate, Stärkeacetate, Dextran, Polyalkylenglykole, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Imidazol, Polyvinylsuccinimid und Polydiallyldimethylammoniumchlorid. >

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/830566  
JC08 Rec'd PCT/PTO 07 MAY 2001

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 15-17).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RECEIVED  
JUL 3 1984**

We claim:-

1. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer of  
5 N-vinylformamide and/or of N-vinylacetamide, wherein the  
dispersion contains, based on 100 parts by weight of water,
  - (A) from 5 to 80 parts by weight of a water-soluble polymer  
10 containing N-vinylformamide units and/or N-vinylacetamide  
units and having a particle size of from 50 nm to 2  $\mu$ m
  - (B) from 1 to 50 parts by weight of at least one polymeric  
15 dispersant which is incompatible with the water-soluble  
polymer (A) in aqueous solution.
2. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed  
15 in claim 1, wherein the dispersion contains, based on 100  
parts by weight of water,
  - (A) from 10 to 50 parts by weight of a water-soluble polymer  
20 containing N-vinylformamide units and/or N-vinylacetamide  
units and
  - (B) from 5 to 40 parts by weight of at least one polymeric  
25 dispersant which is incompatible with the water-soluble  
polymer (A) in aqueous solution.
3. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed  
30 in claim 1 or 2, wherein the dispersion contains as component  
(A), a homopolymer of N-vinylformamide.
4. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed  
35 in claim 1 or 2, wherein the N-vinylformamide units and/or  
vinylacetamide units of the polymer (A) have been partially  
or completely converted into a polymer containing vinylamine  
units by hydrolysis with acids or bases.
5. Process for the preparation of aqueous dispersions of  
40 water-soluble polymers of N-vinylformamide and/or of  
N-vinylacetamide, wherein
  - (A) from 5 to 80 parts by weight of N-vinylformamide and/or  
45 N-vinylacetamide, if desired together with other  
monoethylenically unsaturated monomers, which form  
water-soluble polymers therewith, and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(B) from 1 to 50 parts by weight of at least one polymeric dispersant which is incompatible with the polymers, formed from the monomers (A), in aqueous solution,

5 in 100 parts by weight of water, are subjected to free radical polymerization at from 30 to 95°C in the presence of from 0.001 to 5.0% by weight, based on the monomers used, of polymerization initiators which form free radicals under the polymerization conditions.

10 6. Process as claimed in claim 5, wherein

(A) from 10 to 50 parts by weight of N-vinylformamide and/or vinylacetamide, if desired together with other

15 monoethylenically unsaturated monomers which form water-soluble polymers therewith, and

(B) from 5 to 40 parts by weight of at least one polymeric dispersant which is incompatible with the polymers, formed from the monomers (A), in aqueous solution,

20 in 100 parts by weight of water, are polymerized at from 40 to 70°C with from 0.5 to 2.0% by weight, based on the monomers used in the polymerization, of azocompounds which decompose into free radicals under the polymerization conditions.

25 7. The process as claimed in claim 5 or 6, wherein the polymeric dispersants (B) used are polyethylene glycol, polypropylene glycol, copolymers of ethylene glycol and propylene glycol, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinylpyridine, polyvinylimidazole, polyvinylsuccinimide, polydiallyldimethylammonium chloride, polyethyleneimine and mixtures thereof.

30 8. A process as claimed in any of claims 5 to 7, wherein

(A) N-vinylformamide, if desired together with other monoethylenically unsaturated monomers, and

35 (B) polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone or mixtures thereof

40 are polymerized at from 40 to 55°C with water-soluble azoinitiators.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

17

9. The use of the aqueous dispersions of water-soluble polymers as claimed in any of claims 1 to 4 as drainage aids, flocculants and retention aids and as wet and dry strength agents and as fixing compositions in papermaking.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

We claim:-

1. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer of  
5 N-vinylformamide and/or of N-vinylacetamide, wherein the dispersion contains, based on 100 parts by weight of water,

10 (A) from 5 to 80 parts by weight of a water-soluble polymer containing N-vinylformamide units and/or N-vinylacetamide units and having a particle size of from 50 nm to 2  $\mu$ m

15 (B) from 1 to 50 parts by weight of at least one polymeric dispersant which is selected from the group consisting of carboxymethylcellulose, water-soluble starch, starch esters, starch xanthogenates, starch acetates, dextran, polyalkylene glycols, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyvinylpyridine, polyethyleneimine, polyvinylimidazole, polyvinylsuccinimide and polydiallyldimethylammonium chloride, *the aqueous dispersion being substantially free of stabilizing inorganic salts*

20 2. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed in claim 1, wherein the dispersion contains, based on 100 parts by weight of water,

25 (A) from 10 to 50 parts by weight of a water-soluble polymer containing N-vinylformamide units and/or N-vinylacetamide units and

30 (B) from 5 to 40 parts by weight of at least one polymeric dispersant.

35 3. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed in claim 1 or 2, wherein the dispersion contains as component (A) a homopolymer of N-vinylformamide.

40 4. An aqueous dispersion of a water-soluble polymer as claimed in claim 1 or 2, wherein the N-vinylformamide units and/or vinylacetamide units of the polymer (A) have been partially or completely converted into a polymer containing vinylamine units by hydrolysis with acids or bases.

45 5. A process for the preparation of aqueous dispersions of a water-soluble polymer of N-vinylformamide and/or of N-vinylacetamide, wherein

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## AMENDED SHEET

16 ~~monomers comprising~~

(A) from 5 to 80 parts by weight of N-vinylformamide and/or N-vinylacetamide, if desired together with other monoethylenically unsaturated monomers, which form water-soluble polymers therewith, and

5

(B) from 1 to 50 parts by weight of at least one polymeric dispersant which is selected from the group comprising carboxymethylcellulose, water-soluble starch, starch esters, starch xanthogenates, starch acetates, dextran, polyalkylene glycols, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyvinylpyridine, polyethyleneimine, polyvinylimidazole, polyvinylsuccinimide and polydiallyldimethylammonium chloride,

10

15

in 100 parts by weight of water, are subjected to free radical polymerization at from 30 to 95°C in the presence of from 0.001 to 5.0% by weight, based on the monomers used, of polymerization initiators which form free radicals under the

20

polymerization conditions, the ratio of the components (A) and (B)

being so selected that the copolymerization results in

6. A process as claimed in claim 5, wherein dispersions of particles

50nm to 2.1μm diameter size  
particles  
to the  
water-  
soluble  
polymers  
in water

25

(A) from 10 to 50 parts by weight of N-vinylformamide and/or vinylacetamide, if desired together with other monoethylenically unsaturated monomers which form water-soluble polymers therewith, and

30

(B) from 5 to 40 parts by weight of at least one polymeric dispersant.

35

in 100 parts by weight of water, are polymerized at from 40 to 70°C with from 0.5 to 2.0% by weight, based on the monomers used in the polymerization, of azocompounds which decompose into free radicals under the polymerization conditions.

7. A process as claimed in claim 5 or 6, wherein the polymeric dispersants (B) used are polyethylene glycol, polypropylene glycol, copolymers of ethylene glycol and propylene glycol, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, polyvinylpyridine, polyvinylimidazole, polyvinylsuccinimide, polydiallyldimethylammonium chloride, polyethyleneimine and mixtures thereof.

45

8. A process as claimed in any of claims 5 to 7, wherein

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## AMENDED SHEET

17

(A) N-vinylformamide, [if desired together] with other  
monoethylenically unsaturated monomers, and  
(B) polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone or mixtures  
thereof

5

are polymerized at from 40 to 55°C with water-soluble azo  
initiators.

9. make but dep form L

10

11. " " " " " J

15

20

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/230566  
Translation  
1713

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/49505	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08284	International filing date (day/month/year) 30 October 1999 (30.10.99)	Priority date (day/month/year) 05 November 1998 (05.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 26/02		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

RECEIVED

JUL 11 2001

TC 1700

Date of submission of the demand 14 April 2000 (14.04.00)	Date of completion of this report 14 February 2000 (14.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08284

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-14, as originally filed,

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,

Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,

Nos. 8,9, filed with the demand,

Nos. 1-7,8, filed with the letter of 31 October 2000 (31.10.2000),

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/EP 99/08284**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The searched prior art contains no suggestions as to the precipitation polymerisation of vinylformamide or vinylacetamide in the presence of a stabiliser in water.

As per the closest prior art, this takes place in methanol, for example: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 121, No. 8, 22 August 1994 (1994-08-22) Columbus, Ohio, US; Abstract No. 84100, UYAMA, HIROSHI ET AL: 'Dispersion polymerisation of N-vinylformamide in polar media. Preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles' XP002131537 & POLYM. J. (TOKYO) (1994), 26(7), 858-63; UYAMA, HIROSHI et al: 'Preparation of monodisperse poly(N-vinylformamide) particles by dispersion polymerisation in methanol solvent', CHEM. LETT. (1993), 2 261-2 XP000876971.

Novelty, inventive step and industrial applicability are therefore acknowledged (PCT Article 33(2) to (4)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 99/08284

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

WO-A-98/54234 (NALCO CHEMICAL CO) 3 December 1998  
(03.12.98), claimed priority of 28 May 1997 (28.05.97).

A copy of the proof of priority of the present application was examined. Consequently, the priority of 5 November 1998 is correctly claimed.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 19 June 2000 (19.06.00)	Applicant's or agent's file reference 0050/49505
International application No. PCT/EP99/08284	Priority date (day/month/year) 05 November 1998 (05.11.98)
International filing date (day/month/year) 30 October 1999 (30.10.99)	
Applicant NEGELE, Anton et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

14 April 2000 (14.04.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/49505</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 08284</b>	Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/10/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>05/11/1998</b>
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3.  **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

wie vom Anmelder vorgeschlagen

keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08284

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F26/02 C08F8/12 D21H17/37 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F D21H C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	W0 98 54234 A (NALCO CHEMICAL CO) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) Ansprüche 1-23 Seite 29 Seite 32-34 Beispiele 1-4 Seite 4, Zeile 5 ---- -/-	1-7, 9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. März 2000

21/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, no. 12, 20. September 1999 (1999-09-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 158334, NISHIMURA, AKIKO ET AL: "Aqueous dispersion vinylamine polymer and its manufacture" XP002131536 Zusammenfassung & JP 11 228704 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN;MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LT) 24. August 1999 (1999-08-24) ---	1,2,4-6, 8,9
Y	US 5 290 880 A (MOENCH DIETMAR ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Ansprüche 1,3,7,8 Beispiel 9 ---	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 8, 22. August 1994 (1994-08-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 84100, UYAMA, HIROSHI ET AL: "Dispersion polymerization of N-vinylformamide in polar media. Preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles" XP002131537 Zusammenfassung & POLYM. J. (TOKYO) (1994), 26(7), 858-63 ,	1-9
A	US 5 720 888 A (KUO LAWRENCE LU ET AL) 24. Februar 1998 (1998-02-24) Anspruch 1 Beispiel 1 Spalte 10, Zeile 63-65 ---	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 10, 9. März 1998 (1998-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 115786, MIYASHIMA, TORU: "Manufacture of polymer liquid dispersions with good handling property and stability for organic sludge flocculants and paper additives" XP002131404 Zusammenfassung & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 007722 A (HYMO CORP), 13. Januar 1998 (1998-01-13) Zusammenfassung ---	1-9

-/-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08284

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YUAMA, HIROSHI ET AL: "Preparation of monodisperse poly(N-vinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent", CHEM. LETT. (1993), 261-2 XP000876971 ---	1-9
A	EP 0 510 246 A (SHOWA DENKO KK) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Ansprüche 1,5,7 Beispiel 1 ---	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 1, 7. Juli 1997 (1997-07-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 5731, MURANO, MASAYUKI ET AL: "Manufacture of vinylamine-based polymer aqueous dispersions" XP002131405 Zusammenfassung & JP 09 071659 A (KURITA WATER INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 18. März 1997 (1997-03-18) -----	1-9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9854234	A	03-12-1998	AU 7259998 A	30-12-1998
JP 11228704	A	24-08-1999	NONE	
US 5290880	A	01-03-1994	DE 4007312 A JP 2951014 B JP 6122712 A	12-09-1991 20-09-1999 06-05-1994
US 5720888	A	24-02-1998	US 5529699 A AU 696100 B AU 5712396 A BR 9608436 A CA 2216847 A EP 0821704 A JP 11504055 T NO 974755 A NZ 307701 A WO 9633228 A US 5700893 A US 5473033 A US 5516852 A US 5681912 A ZA 9407867 A	25-06-1996 03-09-1998 07-11-1996 09-03-1999 24-10-1996 04-02-1998 06-04-1999 16-12-1997 25-02-1999 24-10-1996 23-12-1997 05-12-1995 14-05-1996 28-10-1997 22-05-1995
EP 0510246	A	28-10-1992	JP 4323213 A DE 69122377 D DE 69122377 T US 5338815 A US 5280095 A	12-11-1992 31-10-1996 10-04-1997 16-08-1994 18-01-1994
JP 9071659	A	18-03-1997	NONE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 06 January 2000 (06.01.00)			
Applicant's or agent's file reference 0050/49505	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>		
International application No. PCT/EP99/08284	International filing date (day/month/year) 30 October 1999 (30.10.99)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 November 1998 (05.11.98)		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
05 Nove 1998 (05.11.98)	198 51 024.1	DE	17 Dece 1999 (17.12.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Aino Metcalfe Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

PST

Patente, Marken u. Lizenzen

26. MAI 2000

Date of mailing (day/month/year)

18 May 2000 (18.05.00)

Applicant's or agent's file reference

0050/49505

## IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP99/08284

International filing date (day/month/year)

30 October 1999 (30.10.99)

Priority date (day/month/year)

05 November 1998 (05.11.98)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

JP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 18 May 2000 (18.05.00) under No. WO 00/27893.

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Col. mbes  
1211 G neva 20, Switz rland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

3276928

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Continuation of Form PCT/IB/308

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
Applicant's or agent's file reference 0050/49505	International application No. PCT/EP99/08284

The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08F 26/02, 8/12, D21H 17/37, 21/10</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/27893</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>18. Mai 2000 (18.05.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/08284</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1999 (30.10.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 51 024.1 5. November 1998 (05.11.98) DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): NEGELE, Anton [DE/DE]; Platanenweg 2, D-67146 Deidesheim (DE). GAUWEILER, Werner [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 7, D-67363 Lustadt (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, D-67117 Limburgerhof (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS OF N-VINYL CARBOXYLIC ACID AMIDES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON WASSERLÖSLICHEN POLYMERISATEN VON N-VINYLCARBONSÄUREAMIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

Aqueous dispersions of water-soluble polymers of N-vinyl carboxylic acid amides that comprise the following in relation to 100 parts by weight of water: (A) 5-80 parts by weight of a water-soluble polymer containing N-vinylformamide and/or N-vinyl acetamide with particle sizes ranging from 50 nm 2  $\mu$ m and (B) 1-50 parts by weight of at least one polymer dispersion agent that is incompatible with the water-soluble polymers (A) in an aqueous solution. The invention also relates to a method for the production of said dispersions by polymerization of (A) 5-80 parts by weight of N-vinyl formamide and/or N-vinylacetamide, optionally together with other monoethylenically unsaturated monomers that form water-soluble polymers, and, (B) 1-50 parts by weight of at least one polymer dispersion agent that is incompatible with the polymers formed from the monomers (A) in an aqueous solution, in 100 parts by weight of water at temperatures ranging from 30-95 °C in the presence of 0.001-5.0 wt. % in relation to the monomers used. The invention further relates to the use of aqueous dispersions of water-soluble polymers as dehydrating agents.

(57) Zusammenfassung

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, die auf 100 Gew.-Teile Wasser, (A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2  $\mu$ m und (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist, Verfahren zur Herstellung der Dispersionen durch Polymerisieren von (A) 5 bis 80 Gew.-Teilen, N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid, gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerisate bilden, und (B) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens eines Polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist, in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95 °C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die angesetzten Monomeren, und Verwendung der wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden, Verfahren zu ihrer

10 Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung.

Aus der EP-A-01 83 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man kationische Monomere wie beispielsweise mit Benzylchlorid

15 quaternierte Dialkylaminoalkylacrylamide in einer wäßrigen Salzlösung in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert. Als Dispergiermittel werden beispielsweise Polyole, Polyalkylenether, Alkalosalze der Polyacrylsäure und Alkalosalze von Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure verwendet. Die Salzkonzentration im Polymerisationsmedium beträgt vorzugsweise

20 15 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze.

Aus der DE-A-44 30 069 sind wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten bekannt, die als Leimungsmittel für Papier verwendet werden. Die Polymeren werden durch 25 radikalische Polymerisation von kationischen Monomeren gegebenenfalls in Mischung mit anderen Monomeren in Lösung, Dispersion oder Substanz hergestellt.

30 Aus der DE-A 195 32 229 ist ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen bekannt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Monomere in Mischung mit einer vernetzungsfähigen N-Methylolverbindung in wäßriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiermittels polymerisiert, wobei das resultierende Polymerisat mit dem Dispergiermittel unverträglich ist. Die so erhaltenen Dispersionen werden 35 als Flockungsmittel verwendet.

Aus der WO-A-97/30094 ist ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bekannt, 40 wobei man wasserlösliche, kationische hydrophob modifizierte Vinylmonomere oder wasserlösliche, nichtionische, hydrophobe Vinylmonomere mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart von Stabilisatoren polymerisiert, die aus einem Ppropfcopolymer bestehen, 45 das als Ppropfgrundlage Polyethylenoxid und als Seitenketten auf-

## 2

gepropfte kationische Vinylmonomere enthält. Gegenstand der WO/A 97/34933 sind wäßrige Dispersionen von hochmolekularen, nichtionischen oder anionischen Polymeren, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten Salzlösung unter Zusatz 5 eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und Acrylsäure.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Dispersionen, 10 die praktisch frei von stabilisierenden anorganischen Salzen sind, aus wasserlöslichen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids- und/oder 15 des N-Vinylacetamids, wenn die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats 20 mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2  $\mu$ m und

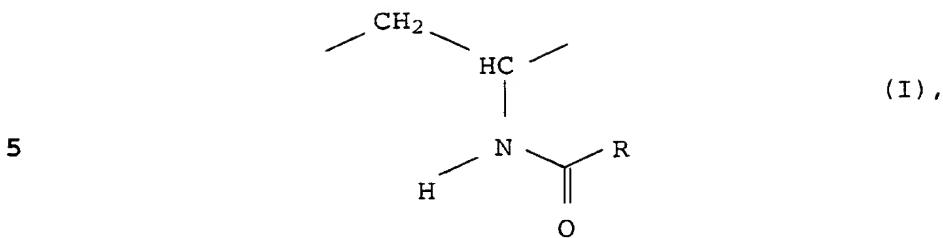
(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.

25 Die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten enthalten vorzugsweise, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats 30 und

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wäßriger Lösung unverträglich ist.

40 Besonders bevorzugt sind solche Dispersionen, die als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten. N-Vinylformamid- und N-Vinylacetamideinheiten können mit Hilfe der folgenden Formel charakterisiert werden:



in der R = H oder CH<sub>3</sub> bedeutet.

10

Die wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an weiteren Monomeren copolymerisiert enthalten. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise 20 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden entweder in Form der freien Säuren oder in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation eingesetzt. Zur Neutralisation der freien Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wäßriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylpentamin.

30

Weitere geeignete Comonomere sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 35 Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylslester, Maleinsäurediethylslester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethyl-40 acrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten basischen Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte der basischen (Meth)acrylate.

45

Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuregruppen sowie in partiell oder in vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weitere geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, Diallylammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat und Styrol. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren einzusetzen. Sofern die genannten Monomeren bei alleiniger Polymerisation keine wasserlöslichen Polymerivate ergeben, enthalten die N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerivate diese Comonomeren nur in solchen Mengen einpolymerisiert, daß die Copolymerivate noch wasserlöslich sind. Im Gegensatz zu Wasser-in-Öl-Polymeremulsionen sind für die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen keine organischen Lösemittel erforderlich. Wie aus dem eingangs angegebenen Stand der Technik hervorgeht, sind konzentrierte Lösungen anorganischer Salze ein übliches Mittel, um wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymeraten herzustellen. Dadurch enthalten die bekannten Dispersionen eine sehr hohe Salzfracht. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeraten sind demgegenüber praktisch salzfrei. Die wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerate von N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid besitzen vorzugsweise einen hohen Polymerisatgehalt und enthalten vorzugsweise Polymerivate mit hohen Molmassen bei gleichzeitig geringer Viskosität. Die Molmassen der N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerivate betragen beispielsweise  $5 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^7$ , vorzugsweise  $2 \cdot 10^5$  bis  $1 \cdot 10^6$ .

Die als Komponente (B) in den wäßrigen Dispersionen außerdem enthaltenden polymeren Dispergiermittel unterscheiden sich in der Zusammensetzung von den oben beschriebenen wasserlöslichen Polymeraten (A). Das polymere Dispergiermittel (B) ist mit den wasserlöslichen Polymeraten (A) unverträglich. Die mittleren Molmassen der polymeren Dispergiermittel liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 500 000, insbesondere bei 1500 bis 50000.

Die polymeren Dispergiermittel enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert.-Amino-, und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispiele für solche Verbindungen sind:

5 Carboxymethylcellulose, wasserlösliche Stärke und Stärkederivate, Stärkeester, Stärkexanthogenate, Stärkeacetate, Dextran, Polyalkylenglykole, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsubcimid und Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

10

Falls die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bei der Papierherstellung eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise zur Herstellung dieser Dispersionen polymere Dispergiermittel, die bei der Papierherstellung

15 weitere prozeß- oder produktverbessernde Eigenschaften aufweisen. Auf diese Weise wird es möglich, dem Papierhersteller Kombinationslösungen anzubieten. Beispielsweise können die Dispergiermittel (B) der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden aus Verbindungen ausgewählt

20 sein, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel, Naß- bzw. Trockenfestmittel, Dispergiermittel für anorganische Feststoffe, Antihaftmittel zum besseren Release von Walzen oder Detackifier gehören, wodurch die weichen, klebrigen Verunreinigungen des Papierstoffs in spröde Ablagerungen umgewandelt werden. Bei der Papierherstellung ist es selbstverständlich möglich, weitere Prozeßhilfsmittel zusammen mit den erfindungsgemäß wäßrigen Dispersionen einzusetzen. So kann man beispielsweise mit einer erfindungsgemäß wäßrigen Dispersion von Poly-N-vinylformamid zusätzlich ein retentionsaktives Polyacrylamid oder Polyethylenoxid

25 30 einsetzen.

Die wäßrigen Dispersionen enthalten auf 100 Gew.-Teile Wasser 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines der oben angegebenen polymeren Dispergiermittel (B).

35

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, wobei man

40 (A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerivate bilden, und

45

(B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist,

5 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens polymerisiert 10 man

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerivate bilden, und 15

(B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wäßriger Lösung unverträglich ist

20 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

25 Die Monomeren werden erfindungsgemäß radikalisch polymerisiert, d.h. man verwendet Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und nicht oxidierend wirkende Initiatoren wie Azoverbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen. Geeignete Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azo-bis(2-amidionopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid,

35 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen. Besonders bevorzugt ist ein Herstellverfahren für die wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten, wobei man

40 (A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

45 (B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen

bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azostartern polymerisiert. Als polymere Dispergiermittel (B) kommen vorzugsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen in Betracht. Die Molmassen dieser Polymeren betragen vorzugsweise 1500 bis 50000.

10 Falls Polymerdispersionen und Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiatormengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man auch Initiatormengen einsetzen kann, die außerhalb des oben angegebenen Bereichs für die Initiatormengen liegen. Wäßrige Dispersionen von niedrigmolekularen Homo- und Copolymerisaten der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchführt und gegebenenfalls gleichzeitig höhere Menge als üblicherweise erforderlich an Initiatoren einsetzt. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende Verbindungen wie Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole. Daneben kann man als Polymerisationsregler auch 25 Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin in Form von Salzen mit starken Säuren verwenden.

Die Molekulargewichte der in der dispergierten Form vorliegenden Polymerisate können auch mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher 30 charakterisiert werden. Die K-Werte betragen bis zu 300 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 130 bis 180. Aus Lichtstreuexperimenten folgt, daß ein K-Wert von 250 einem mittleren Molekulargewicht der Polymerisate von etwa 7 000 000 Dalton entspricht.

35 Durch Abspaltung von Formylgruppen aus N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten und durch Abspaltung der Gruppe  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  aus N-Vinylacetamideinheiten enthaltenden Polymerisaten entstehen jeweils Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate. Die Abspaltung kann partiell oder vollständig durchgeführt werden. Sofern die Hydrolyse in Gegenwart von Säuren vorgenommen wird, liegen die Vinylamin-Einheiten der Polymeren als Ammoniumsalze vor. Die Hydrolyse kann jedoch auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- 40 und Erdalkimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. In besonderen Fällen kann die Hydrolyse auch mit Hilfe von Ammoniak oder Aminen durchge-

führt werden. Bei der Hydrolyse in Gegenwart von Basen liegen die Vinylamin-Einheiten in Form der freien Basen vor.

Als Hydrolysemittel eignen sich vorzugsweise Mineralsäuren, wie 5 Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, sowie aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Beispielsweise benötigt man pro 10 Formylgruppenäquivalent in den N-Vinylformamideinheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymeren 0,05 bis 2, insbesondere 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure. Die Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten verläuft bedeutend schneller als die der N-Vinylacetamid-Einheiten aufweisenden Polymerisate. Sofern man Copolymerisate der in Betracht kommenden Vinylcarbonsäureamide mit anderen Comonomeren der Hydrolyse unterwirft, so können auch die im Copolymerisat enthaltenen Comonomer-Einheiten chemisch verändert werden. So entstehen beispielsweise aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten. Aus Acrylsäuremethylester-Einheiten entstehen 20 bei der Hydrolyse Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten werden Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten gebildet. Die Hydrolyse der N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) kann zu 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 % durchgeführt werden. Obwohl die wäßrigen Dispersionen 25 von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gehen, wird die Dispersion bei der Hydrolyse überraschenderweise nicht zerstört. Der Teilchendurchmesser der hydrolysierten Teilchen beträgt vor bzw. nach der Hydrolyse 50 nm bis 2 µ und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 nm bis 2 µm 30 und in den meisten Fällen bei 100 bis 700 nm.

Die oben beschriebenen Dispersionen, d.h. die nicht nichthydrolysierten als auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen N-Vinylcarbonsäureamiden werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfestigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Die kationischen Polymeren können außerdem als Flockungsmittel für Abwasser bei der Klärschlammwäscherung, als Flockungsmittel bei der Erzaufbereitung und der tertiären 35 Erdölförderung oder als Dispergiermittel, z.B. für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Zement oder Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Die nicht hydrolysierten wie auch die hydrolysierten wäßrigen Dispersionen sind außerdem als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für lösliche und unlösliche 40 Störstoffe bei der Papierherstellung und als Mittel für die Papierstreichelei einsetzbar. Sie können ferner als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel 45

und als Fußbodenpflegemittel eingesetzt werden. Auch in der Kosmetik, z.B. für haarkosmetische Zubereitungen, wie beispielsweise Conditioner, Haarfestiger oder als Conditioner für Hautpflegemittel sowie als Verdicker für Kosmetikformulierungen ferner als 5 Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege sind die genannten wäßrigen hydrolysierten bzw. nicht hydrolysierten Polymerdispersionen einsetzbar.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 10 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei 25°C und Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 Gew.-% liegen, bestimmt. Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Die Angaben in % 15 sind Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1

In ein mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillationsbrücke 20 und Vakuumregelung ausgestattetes 2l-Glasgefäß wurden 800 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 eingewogen und durch Rühren zu einer homogenen Lösung verarbeitet. Man gab 500 g N-Vi- 25 nylformamid zu und stellte danach durch Zusatz von 25 %iger wäßriger Natronlauge den pH-Wert der Lösung auf 6,5 ein. Man leitete permanent Stickstoff durch die Reaktionsmischung und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-Aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte das Reaktionsgemisch zur Polymeri- 30 sation auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde bei dieser Temperatur und einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wo- bei die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abge- 35 führt wurde. Die Polymerisationszeit betrug 13 Stunden. Innerhalb dieser Zeit wurde so viel Wasser abdestilliert, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44 % erhielt. Sie hatte eine Viskosität von 15600 mPas, einen K-Wert von 140 (gemessen als 0,1 %ige Lösung in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) und einen Restmonomergehalt an N-Vinylformamid von 0,1 %.

#### 40 Beispiel 2

In einem mit Ankerrührer, Stickstoffeinleitung, Destillations- 45 brücke und einer Vakuumregelung ausgestattetem 2l-Glasgefäß wurden 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, bestimmt in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 vorgelegt. Die Mischung wurde gerührt und mit 643 g N-Vinylformamid

versetzt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in Form einer 5 Lösung in 100 g Wasser zu und erhitzte den Ansatz auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar durchgeführt, wobei man innerhalb von 13 Stunden die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung abführte und so viel Wasser aus dem Reaktionsgemisch ab- 10 destillierte, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 44,1 % und einem Polyvinylformamidanteil von 25 % erhielt. Die Viskosität der wäßrigen Dispersion betrug 5800 mPas. Der K-Wert des Polymerisats betrug 148, der Restmonomergehalt lag 15 bei 0,2 % N-Vinylformamid.

15

#### Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung bereitete man zunächst eine Lösung aus 1200 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30, gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung) sowie 150 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500, gab dann 500 g N-Vinylformamid und so viel einer 20 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH-Wert der Lösung 6,5 betrug. Man leitete kontinuierlich Stickstoff durch die Lösung, 25 fügte eine wäßrige Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-amino- propan)-dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die Mischung auf eine Temperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar innerhalb von 13 Stunden durchgeführt, wobei man zur Siedekühlung soviel Wasser abdestillierte, 30 daß man eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 % erhielt. Die Viskosität der Dispersion betrug 3075 mPas. Der Anteil von dispergiertem Polyvinylformamid betrug 20 %. Das Polymere hatte einen K-Wert (gemessen als 0,1 %ige Lösung in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 138 und einen Rest- 35 monomergehalt von 0,2 %.

#### Beispiel 4

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung bereitete man eine 40 Lösung aus 1044 g Wasser, 5 g Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat, 200 g eines partiell verseiften Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von 86 % und 100 g Polyethylenglykol der Molmasse 1500 und fügte unter Rühren 500 g N-Vinylformamid zu. Man gab dann soviel einer 25 %igen wäßrigen Natronlauge zu, daß der pH- 45 Wert 6,5 betrug. Man leitete Stickstoff durch das Reaktionsgemisch und gab eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-amino- propan)dihydrochlorid gelöst in 1000 g Wasser zu und erhitzte das

Reaktionsgemisch auf eine Polymerisationstemperatur von 50°C. Die Polymerisation wurde unter einem Druck von 130 mbar über eine Zeitraum von 13 Stunden und Abführen der Polymerisationswärme durch Siedekühlung durchgeführt. Man destillierte so viel Wasser ab, daß man eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 % erhielt. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen bei einer Polymerkonzentration von 0,1 % in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung) von 130 und einen Restmonomergehalt von 0,1 %. Der Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen betrug 200 nm.

10

#### Beispiel 5

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur leitete man zunächst eine wäßrige Lösung, indem man darin 836 g Wasser, 5 g Natriumdi-15 hydrogenphosphat-Dihydrat, 150 g eines Copolymerisates aus N-Vinylcaprolactam und N-Vinylmethylacetamid im Molverhältnis 1 : 1 mit einer Molmasse von 45000 sowie 150 g Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 1500 vorlegte, 500 g N-Vinylformamid unter Röhren zugab und durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge 20 den pH-Wert der Lösung auf 6,5 einstellte. Man leitete dann kontinuierlich Stickstoff durch die Mischung, setzte eine Lösung von 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-aminopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser zu und erhitzte die Mischung auf eine Temperatur von 50°C, bei der die Polymerisation durchgeführt wurde. Gleichzeitig stellte 25 man einen Druck von 130 mbar ein und führte die entstehende Polymerisationswärme durch Siedekühlung ab. Dabei wurde über einen Zeitraum von 13 Stunden so viel Wasser abdestilliert, daß eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 43 % entstand. Der Polyvinylformamidgehalt betrug 26,9 %. Die wäßrige 30 Lösung hatte eine Viskosität von 8700 mPas. Das Polymerisat hatte einen K-Wert (gemessen in 5 %iger wäßriger NaCl-Lösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 %) von 110,2 und einen Restmonomergehalt an N-Vinylformamid von 0,2 %. Die Teilchengröße des dispergierten Polymeren betrug 200 nm.

35

#### Beispiel 6

216,7 g der nach Beispiel 1 hergestellten wäßrigen Polymerdispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorge-40 legt, der mit einem Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war. Unter Röhren leitete man innerhalb von 10 min 4 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf eine Temperatur von 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur 5 Stunden gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des 45 Polymeren 10,1 %, d.h. daß Polymer enthielt 10,1 % Vinylamin-einheiten. Durch Einleiten von 2,2 g Ammoniakgas wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert. Der pH-Wert lag bei 7,5. Die Disper-

## 12

sion hatte eine Viskosität von 16600 mPas. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 250 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von 900000 Dalton.

## 5 Beispiel 7

206 g der nach Beispiel 3 hergestellten wäßrigen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt, der mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rührer ausgestattet war.

10 Unter Rühren wurden dann 20,3 g Chlorwasserstoffgas innerhalb von 25 Min eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 75°C erhitzt und anschließend 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Hydrolysegrad des Poly N-Vinylformamids betrug 75 %. Die Dispersion hatte eine Viskosität von 7040 mPas. Die Teilchengröße 15 der Dispersion betrug 300 nm. Die Molmasse des Polymeren betrug 500000 Dalton.

## Beispiel 8

20 212 g der nach Beispiel 3 erhaltenen Dispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Dann leitete man unter Rühren 2,8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und erhitzte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 50°C. Die Mischung wurde anschließend 6,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach 25 betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 8,5 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4800 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen lag bei 200 nm. Das Polymer hatte eine Molmasse von  $1,2 \cdot 10^6$  Dalton.

## 30 Beispiel 9

217,8 g der nach Beispiel 3 hergestellten Polymerdispersion wurden in einem 250 ml fassenden 3-Halskolben vorgelegt. Danach leitete man unter Rühren 8 g gasförmigen Chlorwasserstoff ein und 35 erhitzte das Reaktionsgemisch auf 50°C. Die Mischung wurde 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach betrug der Hydrolysegrad des Polymeren 27,4 %. Die wäßrige Dispersion hatte eine Viskosität von 4950 mPas. Die Teilchengröße der dispergierten Teilchen betrug 370 nm, die Molmasse  $1,07 \cdot 10^6$  Dalton.

40

## Anwendungstechnische Beispiele

## Bestimmung der Entwässerungszeit

Die Entwässerungszeit wurde in einem Schopper-Riegler-Testgerät 45 bestimmt, indem man 1 l der zu prüfenden Faserstoffaufschlammung

## 13

darin entwässerte und die Entwässerungszeit jeweils nach einem Durchlauf von 700 ml Wasser ermittelte.

## Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

5 Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wurde mit Hilfe eines Photometers bestimmt und in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention. Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

10

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik dienten die Polymeren I und II.

## Polymer I:

15

Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, gepfropft mit Ethylenimin und vernetzt mit  $\alpha,\omega$ -Dichloropolyethylenglykolether (kationisches Entwässerungs- und Retentionsmittel gemäß US-A 4 144 123).

20

## Polymer II:

Handelsübliches kationisches Copolymerisat aus 70 % Acrylamid und 30 % Dimethylaminoethylacrylatchlorid, K-Wert des Copolymeren

25 250.

## Polymer III:

Handelsübliches kationisches Polyacrylamid, (Praesterat® K 350)

30

Erfindungsgemäß zu verwendende Polymere:

## Polymer IV:

35 Wässrige Dispersion, die nach Beispiel 8 erhalten wurde (Copolymer aus 91,5 % N-Vinylformamid-Einheiten und 8,5 % Vinylamin-Einheiten).

## Beispiel 10

40

Man stellte eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l aus deinktem Altpapier her und gab zum Stoff zusätzlich noch 0,2 g/l China-Clay. Der Papierstoff hatte einen pH-Wert von 7. Man bestimmte zunächst die Entwässerungsgeschwindigkeit und danach die optische Durchlässigkeit des Siebwassers.

45 Der Nullwert der Entwässerungszeit betrug 79 s. Danach setzte man die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Polymere in Mengen von 0,02, 0,04 und 0,08 %, bezogen

## 14

auf trockenen Faserstoff, zur Faserstoffsuspension zu und bestimmte die Entwässerungszeiten und die optische Durchlässigkeit der Siebwässer. Dabei wurden die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Resultate ermittelt.

5

Entwässerungszeit [s]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
10			
Polymer I	55	40	28
Polymer II	33	25	18
Polymer III	43	32	23
Polymer IV	39	30	23
15			

Optische Durchlässigkeit [%]

	Zusatz [%] 0,02	Polymer 0,04	zum Papierstoff 0,08
20			
Polymer I	51	63	77
Polymer II	73	86	93
Polymer III	62	75	86
Polymer IV	67	74	83
25			

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
  - 5 (A) 5 bis 80 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats mit Teilchengrößen von 50 nm bis 2 µm und
  - 10 (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
2. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser,
  - 20 (A) 10 bis 50 Gew.-Teile eines wasserlöslichen N-Vinylformamid- und/oder eines N-Vinylacetamid-Einheiten enthaltenden Polymerisats und
  - 25 (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels enthalten, das mit den wasserlöslichen Polymerisaten (A) in wässriger Lösung unverträglich ist.
3. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen als Komponente (A) Homopolymerisate des N-Vinylformamids enthalten.
4. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die N-Vinylformamid- und/oder Vinylacetamid-Einheiten der Polymerisate (A) durch Hydrolyse mit Säuren oder Basen teilweise oder vollständig in Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate überführt worden sind.
- 40 5. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten des N-Vinylformamids und/oder des N-Vinylacetamids, dadurch gekennzeichnet, daß man

## 16

(A) 5 bis 80 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

5 (B) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist,

10 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, radikalisch polymerisiert.

15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) 10 bis 50 Gew.-Teile N-Vinylformamid und/oder Vinylacetamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die damit wasserlösliche Polymerate bilden, und

20 (B) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines polymeren Dispergiermittels, das mit den aus den Monomeren (A) entstehenden Polymeren in wässriger Lösung unverträglich ist,

25 in 100 Gew.-Teilen Wasser bei Temperaturen von 40 bis 70°C mit 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, an Azoverbindungen polymerisiert, die unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallen.

30 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Dispergiermittel (B) Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin und deren Mischungen einsetzt.

35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) N-Vinylformamid gegebenenfalls zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

(B) Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder deren

40 Mischungen

45

17

bei Temperaturen von 40 bis 55°C mit wasserlöslichen Azo-  
startern polymerisiert.

9. Verwendung der wäßrigen Dispersionen von wasserlöslichen Po-  
lymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Entwässerungs-,  
Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Naß- und Trockenfe-  
stigkeitsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von  
Papier.

10

15

20

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**